





Rita Sofia Monteiro Cardoso

**Diagnóstico diferencial entre orifício de entrada e de saída de  
projétil único de arma de fogo por ICP-MS**

Dissertação do 2º Ciclo de Estudos Conducente ao  
Grau de Mestre em Ciências Forenses

Trabalho realizado sob a orientação do  
Prof. Doutor Agostinho Santos  
Prof. Doutor Agostinho Almeida

Setembro 2015



**Declaração de reprodução**

É autorizada a reprodução integral desta Dissertação apenas para efeitos de investigação, mediante declaração escrita do interessado, que a tal se compromete.

## AGRADECIMENTOS

Esta dissertação resultou de um trajeto agitado ao longo do qual fui recebendo o maior apoio e estímulo de muitos. Devo esta dissertação aos contributos de várias pessoas que durante a sua elaboração me proporcionaram testemunhos de vários tipos. Venho assim demonstrar a minha mais profunda gratidão, pois foram eles que a tornaram possível.

Gostaria de destacar o papel desempenhado neste trajeto pelo meu orientador, o Prof. Doutor Agostinho Santos. Devo-lhe a minha paixão pela medicina-legal e por isso vejo-o como um mentor. Mostrou-se sempre disponível e prestou-me todo o seu apoio neste projeto. Em muitos momentos difíceis prestou sempre o seu apoio sem o qual teria desistido. Espero deixá-lo orgulhoso no meu trabalho e no meu percurso profissional. Mas devo-lhe mais, e estou-lhe mais reconhecida ainda, pelo alento e força que me conseguiu transmitir, sem os quais, estou segura, não teria chegado aqui.

Ao Prof. Agostinho Almeida, pela sua incessante cooperação ao longo de todo o trabalho, despendendo o seu tempo e disponibilizando todo o seu conhecimento técnico e científico, constituindo assim um apoio de extrema importância para a realização desta dissertação.

Ao Dr. Luís Fernandes, pela sua total disponibilidade para abraçar este projeto e pela forma como colocou à minha disposição todos os recursos materiais e humanos adequados para a realização dos disparos. Agradeço também todo o seu apoio e entusiasmo na realização deste projeto.

À Mestre Patrícia Ramos pela prova de amizade que me concedeu e por todo o apoio que me prestou sem o qual este trabalho não teria sido possível.

## RESUMO

A identificação da presença de resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês “gunshot residues”) em qualquer superfície, nomeadamente numa peça de vestuário ou na pele de uma vítima, é importante, não só para a determinação da distância a que foi efetuado o disparo mas pode contribuir decisivamente para estabelecer o diagnóstico diferencial entre orifício de entrada e de saída de um projétil. Neste estudo foram efetuados disparos de arma de fogo de projétil único com uma pistola Glock modelo 17 de calibre 9x19 mm (9 mm Luger) e foram disparadas munições da marca GECO®, 9 mm Luger (124 gr, “full metal case”), todas do mesmo lote. Foram feitas séries de 3 disparos, a oito distâncias diferentes (2; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60 cm) (n=24). Os alvos eram constituídos por 2 retalhos de pele de porco (*Sus domesticus*), de 20x20 cm, separados entre si por um retalho de tecido muscular de porco com uma espessura média de 2 cm. Foram colhidos 3 fragmentos de pele de porco de 1x1 cm, a 3 diferentes distâncias radiais relativamente ao “orifício de entrada” e ao “orifício de saída”. Os fragmentos assim obtidos foram submetidos a um processo de lixiviação ácida, com posterior determinação de Pb, Sb e Ba nas soluções obtidas por espectrometria de plasma-massa (ICP-MS, do inglês “inductively coupled plasma mass spectrometry”). Os resultados obtidos mostraram que no “orifício de entrada” houve um decréscimo na quantidade de Pb, Ba e Sb com o aumento da distância de disparo e um decréscimo na quantidade destes elementos com o aumento da distância radial. Para as distâncias radiais estudadas, as concentrações de Sb, Pb e Ba no “orifício de entrada” provaram ser significativamente mais elevadas que as obtidas no “orifício de saída”.

Os resultados obtidos neste estudo são reveladores da utilidade e importância da determinação de Pb, Sb e Ba por ICP-MS, em incidentes com arma de fogo em que se coloca a questão de estabelecer o diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída”.

Palavras-chave: Lesões por arma de fogo, GSR, ICP-MS, “Orifício de entrada”, “Orifício de saída”, diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída”.

## ABSTRACT

Identifying the presence of firearm gunshot residues (GSR) on any surface, including a garment or the skin of a victim, it is important, not only for the firing distance estimation but may contribute decisively to establish the differential diagnosis between entrance hole and exit hole of a projectile. In this study shots were made using a single projectile firearm Glock pistol model 17 9x19 mm caliber (9 mm Luger) and the ammunition GECO®, 9 mm Luger (124g, “full metal case”), all from the same batch. Three series of shots were made, at eight different distances (2; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60 cm) (n=24). The targets consisted in 2 pork skin (*Sus domesticus*), 20x20 cm separated by a flap of pork muscle tissue with an average thickness of 2 cm. Three fragments of pig skin, 1x1 cm, were excised at 3 different radial distances from the “entrance hole” and from the “exit hole”. The fragments were submitted to an acid leaching with subsequent determination of Pb, Sb and Ba in the solutions obtained by plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that in the “entrance hole” there was a decrease in the amount of Pb, Ba and Sb with increasing distance of shooting and a decrease of the concentration of these elements with increasing radial distance. For the radial distances studied, the concentration of Sb, Pb and Ba at the “entrance hole” proved to be significantly higher than those obtained in the “exit hole”.

The results of this study reveal the usefulness and importance of the determination of Pb, Ba and Sb by ICP-MS in incidents involving firearms where the question of establishing the differential diagnosis between “entrance hole” and “exit hole” arises.

Keywords: Gunshot wounds, GSR, ICP-MS “Entrance hole”, “Exit hole”, differential diagnosis between “entrance hole” and “exit hole”.

## Índice

1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	5
3. Material e métodos .....	7
3.1 Realização dos disparos experimentais .....	8
3.2 Colheita das amostras .....	9
3.3 Reagentes e equipamento .....	10
3.4 Instrumentação .....	11
3.5 Análise de amostras.....	12
3.6 Análise de dados.....	13
4. Resultados e discussão.....	14
4.1 Orifício de entrada <i>versus</i> orifício de saída .....	15
4.2 Distância de disparo .....	22
4.3 Limitações do estudo e propostas para futuras investigações .....	24
5. Conclusões .....	25
6. Referências bibliográficas.....	27



## Índice de Figuras

Figura 1 – Suporte de madeira contendo os retalhos de pele de porco ( <i>Sus domesticus</i> ) e arma utilizada fixa no respetivo suporte .....	8
Figura 2 – Peça em acrílico utilizada para colheita das amostras (a) e posições radiais de colheita (b) .....	9
Figura 3 – Colheita do fulminante com zaragatoa .....	10
Figura 4 – Equipamento de ICP-MS utilizado na determinação de Pb, Sb e Ba .....	11
Figura 5 – Orifício de entrada (a) e saída (b) demonstrando a densidade da deposição de resíduos para a distância de disparo de 2 cm. ....	17
Figura 6 – Anel de limpeza e deposição de resíduos (orifício de entrada, 30 cm de distância).....	18
Figura 7 – Concentração de Pb, Sb e Ba ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de tecido alvo) nas 3 posições radiais (A, B e C) para as distâncias de disparo de 10 cm e 50 cm.....	21
Figura 8 – Concentração de Pb, Sb e Ba ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de tecido alvo) na posição radial A dos orifícios de entrada e de saída às diferentes distâncias de disparo (cm).....	22
Figura 9 – Regressão linear entre a distância de disparo (cm) e $\ln[\text{elemento}]$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) para a posição radial A do orifício de entrada .....	23

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condições gerais de operação do equipamento de ICP-MS .....	12
Tabela 2 - Resultados ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) obtidos para os orifícios de entrada para cada posição radial .....	15
Tabela 3 - Resultados ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) obtidos para os orifícios de saída para cada posição radial .....	16
Tabela 4 - Composição elementar do fulminante .....	18
Tabela 5 - Concentração ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) de Pb, Sb e Ba nos orifícios de entrada e de saída e respectivo rácio nas diferentes distâncias de disparo e nas diferentes posições radiais de colheita (A, B e C) .....	20

## Lista Abreviaturas e Símbolos

<b>Ba</b>	Bário
<b>Bi</b>	Bismuto
<b>GSR</b>	Resíduos de disparo de arma de fogo (do inglês “gunshot residues”)
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de plasma-massa (do inglês “inductively coupled plasma mass spectrometry”)
<b>In</b>	Índio
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>Sb</b>	Antimônio
<b>Sc</b>	Escândio
<b>SEM/EDX</b>	Espetroscopia de raios-X (do inglês “scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray spectroscopy”)
<b>Tb</b>	Térbio
<b>Y</b>	Ítrio

## CAPÍTULO 1

---

### **INTRODUÇÃO**

Para o patologista forense ou para o especialista em balística forense, nem sempre é fácil determinar, sem qualquer margem de dúvida, se está perante um “orifício de entrada” ou porventura um “orifício de saída” numa vítima de disparo de arma de fogo. Esta incerteza pode resultar entre outros, do facto das lesões poderem ser atípicas, das armas poderem estar apetrechadas ou modificadas com dispositivos (ex. silenciadores) que alteram a dispersão e a composição da nuvem de resíduos, dos fenómenos de maceração ou de putrefação cadavérica. As situações atrás referidas podem e muitas vezes alteram significativamente o aspeto macroscópico da lesão e colocam grandes dificuldades aos peritos na hora de fazer o diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada” e “orifício de saída”.

A demonstração da presença de resíduos de disparo (GSR, do inglês “gunshot residues”) em lesões por arma de fogo é de grande importância no contexto das Ciências Forenses, sendo que por vezes esta é a única forma de confirmar a existência de um disparo<sup>1-4</sup>. As características das lesões variam conforme o tipo de arma, de munição, da distância de disparo, do atravessamento ou não de corpos intermediários e da localização anatómica da lesão<sup>5,6</sup>. Encontrar métodos simples e fiáveis que permitam fazer prova de que um disparo ocorreu tem sido um objetivo constante na evolução da criminalística não biológica<sup>1</sup>.

Elementos metálicos com origem na deflagração do fulminante (“primer”), tal como o antimónio (Sb), bário (Ba) e chumbo (Pb) são elementos característicos que entram na composição dos resíduos de disparo (“GSR” – gunshot residues), sendo desde há muito utilizados por diversas técnicas para se fazer a demonstração da sua existência sobre uma superfície de impacto ou sobre uma superfície atingida pela difusão da nuvem de resíduos de disparo, sendo que algumas dessas técnicas permitem para além da deteção e quantificação de GSR no alvo<sup>7</sup>.

Num disparo, quando o percutor atinge o fulminante, dá-se uma explosão do explosivo que lá se encontra alojado, consequentemente há um aumento rápido da temperatura e da pressão dentro da cápsula do fulminante, atinge-se o ponto de ebulição dos metais que entram na composição do fulminante (Sb, Ba e Pb), de seguida e em consequência do abaixamento súbito da pressão e da temperatura, os metais vaporizados vão condensar sob a forma de pequenas partículas tipicamente esferóides com dimensões que podem variar entre 0,5 µm e 10 µm de diâmetro, embora possam atingir 100 µm<sup>8,9</sup>.

Na prática forense as lesões provocadas por disparo de arma de fogo, especialmente no “orifício de entrada” os resíduos de disparo são objeto de análise macro e microscópica e de análise química. Tais procedimentos constituem um conjunto

de exames complementares que são realizadas essencialmente para determinar a distância de disparo e para fundamentar a etiologia médico-legal da morte (suicídio, acidente ou homicídio)<sup>8,10-14</sup>.

Na patologia forense utilizam-se frequentemente técnicas histológicas para determinar a presença de GSR nas amostras de tecidas (pele) colhidas na área da lesão sobre a qual subsistem dúvidas se se trata de um “orifício de entrada” ou “orifício de saída”. Nestas preparações é possível visualizar a presença de umas partículas finas e negras, no entanto, não é possível demonstrar, definitivamente, que as partículas observadas são efetivamente resíduos de disparo, podendo tratar-se de partículas de outra origem, podendo levar a interpretações erróneas<sup>5</sup>.

Ao longo dos anos, diversos estudos têm sido realizados e diferentes técnicas têm sido propostas para a deteção, caracterização química e morfológica bem como para a quantificação de GSR em diferentes tipos de materiais, essencialmente com o objetivo de fundamentar o diagnóstico em lesões por arma de fogo<sup>3,7</sup>. Dada a sua importância na prática forense, vários estudos tem sido realizados para estimar a distância de disparo através da análise de GSR<sup>10,15-19</sup>. No entanto estudos focados no diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada e de saída” são escassos<sup>20-22</sup>.

A microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um tipo particular de espectroscopia de raios-X (SEM/EDX, do inglês “scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray spectroscopy”) é a técnica mais comum para a deteção de GSR porque combina a análise morfológica das partículas com a análise da sua composição<sup>5,23,24</sup>. Apesar das óbvias vantagens da SEM/EDX, existem algumas limitações que condicionam a sua aplicação na análise dos GSR. Tipicamente os GSR são recolhidos usando uma película adesiva de carbono (“stub”). As partículas de interesse podem ficar impregnadas em profundidade na película adesiva ou serem obscurecidas por outras partículas que tenham contaminado a amostra, dificultando e causando erros na análise das partículas de GSR<sup>25</sup>. Por outro lado, apesar dos recentes avanços na análise automática das amostras, esta técnica ainda consome muito tempo ao analista forense e é dispendiosa<sup>2</sup>.

A espetrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês inductively coupled plasma-mass spectrometry) tornou-se nos últimos anos a técnica mais utilizada para a deteção e quantificação de Pb, Ba e Sb dos GSR. Esta técnica permite uma análise multielementar rápida (podem analisar-se 20-30 elementos em 2-3 minutos) e apresenta elevada sensibilidade, com consequentes baixos limites de deteção (geralmente na ordem dos ng/L)<sup>2,26</sup>. O grande potencial desta técnica tem vindo a ser demonstrado em diversas áreas (industrial, ambiental, clínico-toxicológica, etc.), com vários estudos a mostrarem também o seu grande interesse para as Ciências

Forenses<sup>26-29</sup>. Esta técnica tem provado ser mais adequada e fiável que a usada anteriormente (espectrofotometria de absorção atómica com atomização eletrotérmica, ou “em forno de grafite”) sobretudo devido ao elevado intervalo de resposta linear e a um aumento significativo na precisão e na exatidão<sup>30</sup>. Vários estudos têm demonstrado a capacidade da técnica de ICP-MS para detetar Pb, Ba e Sb em amostras de tecido não humano (retalhos de tecido de porco), referindo ser uma técnica promissora no sentido de complementar a informação fornecida pela análise macroscópica da lesão e por técnicas histológicas<sup>5</sup>.

## CAPÍTULO 2

---

### **OBJETIVOS**



Este estudo teve como objetivo principal:

- avaliar a utilidade da determinação das concentrações dos elementos metálicos provenientes do fulminante (“primer”) – Pb, Sb e Ba por ICP-MS no estabelecimento do diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada” e “orifício de saída” de um projétil na prática forense;

Teve ainda como objetivos secundários:

- determinar a posição radial, relativamente ao orifício por onde passa o projétil, que melhores dados pode fornecer para a distinção entre “orifício de entrada” e “orifício de saída” de um projétil;

- determinar até que distância de disparo é possível distinguir entre “orifício de entrada” e “orifício de saída” de um projétil;

## CAPÍTULO 3

---

### **MATERIAL E MÉTODOS**

### 3.1. Realização dos disparos experimentais

Os disparos foram realizados num campo de tiro (espaço aberto), com proteção lateral contra o vento, por um atirador experiente. Foram realizados três disparos para cada uma das seguintes distâncias: 2 cm, 5 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm e 60 cm, perfazendo um total, portanto, de vinte e quatro disparos. Foi utilizada uma pistola da marca Glock, modelo 17 (Glock GmbH, Áustria), calibre 9x19 mm (9 mm Luger; 9 mm Parabellum) e munições de marca GECO®, 9 mm Luger (124 gr, “full metal case”) com fulminantes de 4,4 mm, tipo “Boxer”, não corrosivos. Uma vez que a composição química do fulminante (“primer”) pode variar entre lotes <sup>31</sup>, todas as munições usadas pertenciam ao mesmo lote.

Os disparos foram realizados segundo um eixo horizontal e num ângulo de 0° entre a boca do cano e o alvo. A arma foi fixada num suporte permitindo ajustar com precisão a distância e o ângulo para cada disparo (Figura 1).

Como alvo foi utilizado um conjunto constituído por dois retalhos quadrados (20x20 cm) de pele de porco (*Sus domesticus*), separados por um retalho de tecido muscular (também de porco) com aproximadamente 2 cm de espessura. O conjunto foi fixado num suporte de madeira (Figura 1) assegurando que os retalhos de pele se encontravam perfeitamente esticados e na posição vertical.



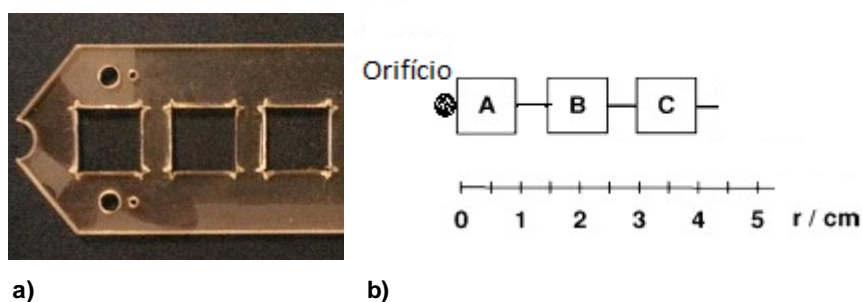
**Figura 1 – Suporte de madeira contendo os retalhos de pele de porco (*Sus domesticus*) e arma utilizada fixa no respetivo suporte.**

Os retalhos de pele foram previamente lavados com água ultrapura, secos à temperatura ambiente e armazenados em caixas de plástico fechadas, também descontaminadas com uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a 10% (v/v) (Sigma-Aldrich, Alemanha) e lavadas abundantemente com água ultrapura.

### 3.2. Colheita das amostras

No laboratório, em ambiente livre de poeiras, foram colhidos (cortados) 3 quadrados, de 1x1 cm, em cada uma das duas superfícies (“entrada” e “saída”) dos conjuntos (pele de porco separada por tecido muscular) utilizados como alvo. Estas amostras foram colhidas a três distâncias radiais diferentes (A, B e C) medidas desde o bordo do orifício de entrada do projétil até ao centro do quadrado: A = 0,5 cm; B = 2 cm e C = 3,5 cm (Figura 2-b). Antes de cada disparo, uma vez que provinham de animais distintos, foi recolhido um fragmento de 1x1 cm de cada pele (frente e verso, correspondendo a amostra “controlo” ou “branco” de cada superfície de “entrada” e “saída”).

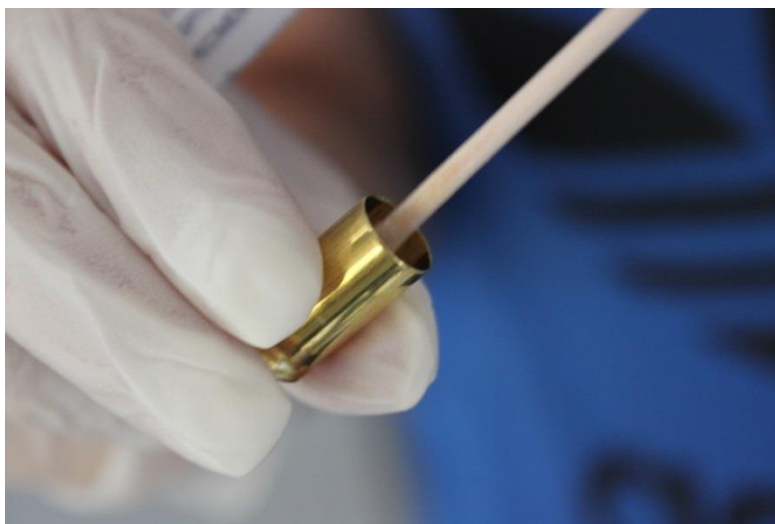
Para maior rigor na obtenção das amostras, estas foram colhidas com o auxílio de uma peça em acrílico (Figura 2-a) e utilizaram-se pinças de plástico e lâminas de bisturi de aço inoxidável (previamente descontaminadas com  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) e água ultrapura), descartadas a cada utilização para evitar a contaminação das amostras. Os fragmentos de 1x1 cm foram acondicionados em tubos de polipropileno previamente descontaminados. O processo de descontaminação consistiu na imersão dos tubos numa solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) durante 24 horas, seguido de lavagem com água ultrapura e secagem à temperatura ambiente, ao abrigo de poeiras. As amostras foram mantidas a  $-4^\circ\text{C}$  até posterior análise.



**Figura 2 - Peça em acrílico utilizada para colheita das amostras (a) e posições radiais de colheita (b).**

Retiraram-se três munições do lote que foi usado para realizar os disparos. Estas foram desmontadas, recorrendo a um martelo de inércia, separando-se o conjunto de cápsula e fulminante do propelente e da bala. Previamente à deflagração do fulminante foi realizado um esfregaço com zaragatoa no interior da cápsula, correspondendo ao “branco” (Figura 3). De seguida, introduziu-se cada uma das três cápsulas na câmara da pistola e o fulminante foi percutido. Após extração manual da cápsula do interior da arma

(sem propelente e bala não é possível efetuar um ciclo de disparo completo, pelo que não há nem extração nem ejeção mecânica da cápsula), foi efetuado um novo esfregaço no interior da mesma. As zaragatoas foram mantidas à temperatura ambiente, devidamente acondicionadas em tubos previamente descontaminados.



**Figura 3 - Colheita do fulminante com zaragatoa.**

### **3.3. Reagentes e equipamento**

A água ultrapura (resistividade  $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) foi obtida por desionização e purificação da água de consumo num sistema Arium<sup>®</sup> ASTM pro (Sartorius, EUA).

As soluções padrão usadas para a calibração do equipamento de ICP-MS foram preparadas por diluição da solução multielementar comercial SCP-33-MS (ref. 140-130-321, SCP Science, Canadá).

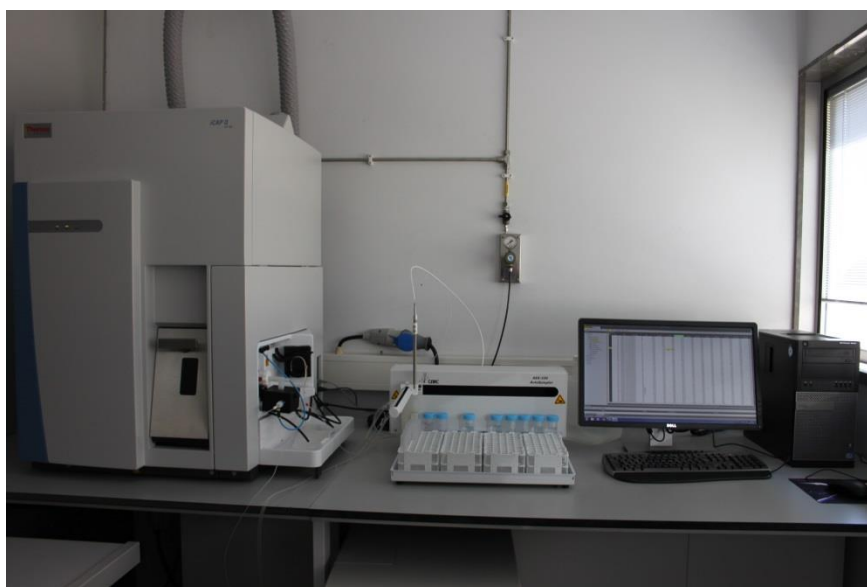
A solução de padrões internos (Sc, Y, In, Tb e Bi a  $100 \mu\text{g/L}$ ) foi preparada por diluição da solução comercial ( $10 \text{ mg/L}$ ) ICP- MS 200.8-IS-1 (AccuTrace<sup>™</sup>, EUA).

Para a pipetagem das soluções usaram-se pipetas automáticas da marca Gilson (Villers-le-Bel, França), modelo Pipetman P, com pontas de plástico descartáveis.

Todas as soluções foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  e de modo a ficarem com um teor de final de ácido de 2% (v/v). Para o efeito usou-se ácido nítrico concentrado de elevado grau de pureza (TraceSELECT<sup>®</sup>, Fluka, França).

### 3.4. Instrumentação

A quantificação de Sb, Ba e Pb nas soluções foi efetuada usando um equipamento de ICP-MS da marca Thermo, modelo iCAP Q (Thermo Scientific, Reino Unido), equipado com uma câmara de nebulização com esfera de impacto arrefecida por um sistema Peltier, um nebulizador Micromist tipo A, uma tocha de quartzo modelo “standard” e cones (de amostragem e “skimmer”) de níquel (Figura 4). A interface de amostragem era arrefecida a 12°C através de água circulante. Árgon de alta pureza (BIP®, pureza 99.9997%; fornecido por Gasin, Matosinhos, Portugal) foi utilizado como gás de nebulização e gás plasmogénico.



**Figura 4 - Equipamento de ICP-MS utilizado na determinação de Pb, Sb e Ba.**

A introdução das amostras foi realizada com recurso a um amostrador automático da marca CETAC, modelo ASX-520 (Omaha, NE, EUA).

A aquisição de dados e controlo do equipamento foi efetuada com recurso ao software Qtegra, do fabricante do equipamento.

As condições do equipamento foram previamente ajustadas, utilizando a solução Thermo Tune B iCAP (Thermo Scientific, Reino Unido), para assegurar a máxima sensibilidade e estabilidade do sinal analítico. Os isótopos monitorizados foram  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , selecionados devido à sua abundância relativa e ausência de interferências isobáricas.

As condições gerais de operação do equipamento de ICP-MS encontram-se resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Condições gerais de operação do equipamento de ICP-MS.**

<b>Instrument parameter</b>	<b>Condition</b>
Detector	Sequential
Detection mode	Pulse counting
Acquisition mode	Continuous
Pre-scan	Yes
<i>Setup of the ICP</i>	
Extraction	-109
Collector	-1.9
Forward power	1549
Nebulizer	0.93
Auxiliary	0.79
Cool	13.9
Lens 1	-199.4
Lens 2	-79.9
Pole bias	-1.0
Sampling depth	1.73
Horizontal	0.3
Vertical	-0.9
<i>Setup for main run</i>	
Acquisition mode	Peak jumping
Sweeps	10
Dwell time (s)	0.01
Channels per mass	1
Channel spacing	0.1
Time per sweep (s)	0.57
Time per main run (s)	5.7

### 3.5. Análise de amostras

Para a quantificação de Sb, Ba e Pb por ICP-MS, todas as amostras (quadrados de 1x1 cm cortados na pele alvo do disparo e as zaragatoas com resíduos dos fulminantes, bem como os respectivos “brancos”) foram submetidas a um processo de lixiviação com 2 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) durante 24 horas, à temperatura ambiente. Decorrido este período de tempo foram adicionados 8 mL de água ultrapura e 1 mL da solução de padrões internos. As soluções foram posteriormente filtradas através de filtros de seringa com membrana de nylon, poro de 0,2 µm e diâmetro de 13 mm (PALL®, USA), e analisadas por ICP-MS. O limite de detecção (LD), correspondente à concentração de analito que ainda podia ser efetivamente detetada, foi calculado através da seguinte fórmula:  $LD=3\sigma$ , em que  $\sigma$  representa o desvio padrão da leitura dos brancos (expressa em µg/L).

### **3.6. Análise de dados**

A concentração ( $\mu\text{g/L}$ ) de Sb, Ba e Pb obtida por ICP-MS nas soluções analisadas foi depois convertida para  $\mu\text{g}$  de elemento por  $\text{cm}^2$  de superfície alvo.

O tratamento e análise estatística dos resultados, incluindo a elaboração dos gráficos apresentados, foram realizados com recurso ao programa Microsoft® Excel® 2010 (Microsoft Co., Redmond, WA, EUA).



## CAPÍTULO 4

---

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Orifício de entrada *versus* orifício de saída

Os resultados ( $\mu\text{g}$  de elemento por  $\text{cm}^2$  de tecido alvo) obtidos na superfície de entrada e de saída, em cada posição radial (A, B, C), encontram-se resumidos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Na identificação das amostras, em ambas as tabelas, os dígitos à esquerda do ponto indicam a distância (em centímetros) a que foi efetuado o disparo e os dígitos à direita indicam a réplica do disparo.

**Tabela 2 - Resultados ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) obtidos para os orifícios de entrada para cada posição radial**

Amostra	A (0,5 cm)			B (2 cm)			C (3,5 cm)		
	<sup>121</sup> Sb	<sup>137</sup> Ba	<sup>208</sup> Pb	<sup>121</sup> Sb	<sup>137</sup> Ba	<sup>208</sup> Pb	<sup>121</sup> Sb	<sup>137</sup> Ba	<sup>208</sup> Pb
2.1	34,83	120,01	70,12	1,80	5,46	14,19	1,07	4,75	10,33
2.2	31,89	100,53	81,32	3,81	13,78	40,95	1,03	3,71	10,76
2.3	23,96	78,41	88,48	4,22	11,60	39,93	0,38	0,86	2,62
5.1	19,84	68,19	52,44	3,19	11,65	14,41	0,82	2,18	8,83
5.2	25,11	77,67	58,31	1,49	4,82	10,77	1,39	3,80	21,56
5.3	13,65	45,97	47,11	2,67	8,66	25,80	2,17	3,15	45,42
10.1	13,09	45,04	52,75	3,66	11,39	28,36	1,08	3,27	7,16
10.2	13,24	52,47	61,65	1,69	8,03	11,36	0,69	2,76	7,98
10.3	20,35	78,68	62,04	1,69	7,42	12,33	0,49	1,90	5,13
20.1	8,29	29,19	23,50	2,45	8,92	13,60	0,48	1,51	3,85
20.2*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.3	1,74	4,25	13,50	0,44	1,10	4,70	0,14	0,40	1,66
30.1	4,43	16,32	13,44	1,31	5,20	5,48	0,77	3,47	5,25
30.2	5,16	17,62	14,98	0,94	3,28	4,83	0,37	1,31	2,08
30.3	3,68	10,85	13,56	1,17	4,14	6,37	0,80	3,33	5,01
40.1	4,01	21,63	15,23	0,88	4,09	4,80	0,24	1,09	1,71
40.2	5,83	19,19	16,21	3,59	11,44	10,07	1,52	5,97	4,54
40.3	2,93	9,57	11,56	1,41	6,08	4,55	0,09	0,28	0,79
50.1	0,78	3,44	2,05	0,38	1,65	1,26	0,27	1,05	1,06
50.2	1,26	4,92	6,03	0,54	2,09	2,28	0,21	1,10	1,28
50.3	1,31	4,33	4,33	0,57	1,95	1,92	0,63	2,58	2,37
60.1	0,70	2,50	4,44	0,35	1,08	1,72	0,36	1,49	2,24
60.2	0,71	2,89	3,36	0,46	1,92	1,55	0,21	0,79	0,74
60.3	0,49	1,67	1,82	0,58	2,44	1,80	0,19	0,77	0,78

\*resultados excluídos devido a erro experimental

**Tabela 3 - Resultados ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) obtidos para os orifícios de saída para cada posição radial**

Amostra	A (0,5 cm)			B (2 cm)			C (3,5 cm)		
	$^{121}\text{Sb}$	$^{137}\text{Ba}$	$^{208}\text{Pb}$	$^{121}\text{Sb}$	$^{137}\text{Ba}$	$^{208}\text{Pb}$	$^{121}\text{Sb}$	$^{137}\text{Ba}$	$^{208}\text{Pb}$
2.1	1,11	3,99	5,72	0,07	0,08	0,08	0,024	0,017	0,037
2.2	0,31	2,99	0,73	0,03	0,08	0,04	0,004	ND	ND
2.3	0,33	1,29	2,82	0,01	0,02	0,04	ND	ND	ND
5.1	0,21	0,31	1,64	0,07	0,04	0,12	0,056	0,034	0,119
5.2	0,57	1,08	2,17	0,02	0,04	0,02	0,015	0,014	0,047
5.3	0,28	3,79	0,27	0,05	0,16	0,06	0,008	0,046	0,021
10.1	0,05	0,14	0,02	ND	ND	0,005	0,020	0,015	0,027
10.2	0,27	2,06	2,55	ND	0,141	0,074	ND	0,018	0,003
10.3	0,17	0,38	3,29	ND	0,017	0,014	ND	0,017	0,007
20.1	0,16	0,80	1,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20.2	0,40	0,27	10,49	ND	ND	0,004	ND	ND	ND
20.3	0,72	2,47	6,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30.1	0,04	0,17	0,16	ND	0,022	ND	ND	0,013	ND
30.2	0,39	0,41	8,63	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30.3	0,05	0,18	0,07	ND	0,017	0,004	ND	ND	ND
40.1	0,02	0,08	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND
40.2	0,01	0,03	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
40.3	0,50	1,22	9,51	ND	0,008	0,004	ND	ND	ND
50.1	0,10	0,15	1,10	ND	ND	0,005	ND	ND	0,004
50.2	ND	0,08	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
50.3	0,21	0,19	5,31	0,007	ND	ND	ND	ND	ND
60.1	0,12	0,41	0,90	ND	ND	ND	ND	ND	ND
60.2	0,02	0,07	0,02	ND	ND	0,003	ND	ND	ND
60.3	0,06	0,05	1,52	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND = “Não detetável”, i.e., inferior ao limite de detecção (LD) | LD (Pb): 0,003 ppb | LD (Ba): 0,007 ppb | LD (Sb): 0,004 ppb

Em todos os “orifícios de entrada” foi possível quantificar elementos metálicos presentes nos resíduos de disparo (Pb, Sb e Ba) nas três posições radiais. Devido a um erro experimental, os resultados relativos à amostra 20.2 foram excluídos.

Nos “orifícios de saída” foi possível quantificar os 3 elementos na posição radial A, a todas distâncias. Para distâncias de disparo superiores a 5 cm, as concentrações dos três elementos encontram-se abaixo do limite de detecção nas amostras correspondentes à posição radial B. A concentração dos elementos obtidos na posição C foi, na sua maioria, inferior ao limite de detecção.

Como já referido anteriormente, a composição elementar das munições poderá variar entre lotes mas também entre munições do mesmo lote. Os resultados da composição elementar de três munições do mesmo lote das que foram utilizadas nos disparos experimentais encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4 – Composição elementar do fulminante**

	Munição 1	Munição 2	Munição 3	Média
<sup>121</sup> Sb (µg)	2063,32	643,62	4821,39	2509,44
<sup>137</sup> Ba (µg)	9335,59	2386,03	17121,74	9614,45
<sup>208</sup> Pb (µg)	8543,12	2418,15	18732,32	9897,86
Total	19942,03	5447,8	40675,45	22021,76
<sup>121</sup> Sb (%)	10,3	11,8	11,9	<b>11,3</b>
<sup>137</sup> Ba (%)	46,8	43,8	42,1	<b>44,2</b>
<sup>208</sup> Pb (%)	42,8	44,4	46,1	<b>44,4</b>

Apesar da concentração dos três elementos variar bastante, a abundância relativa de Ba, Pb e Sb nas três munições é semelhante.

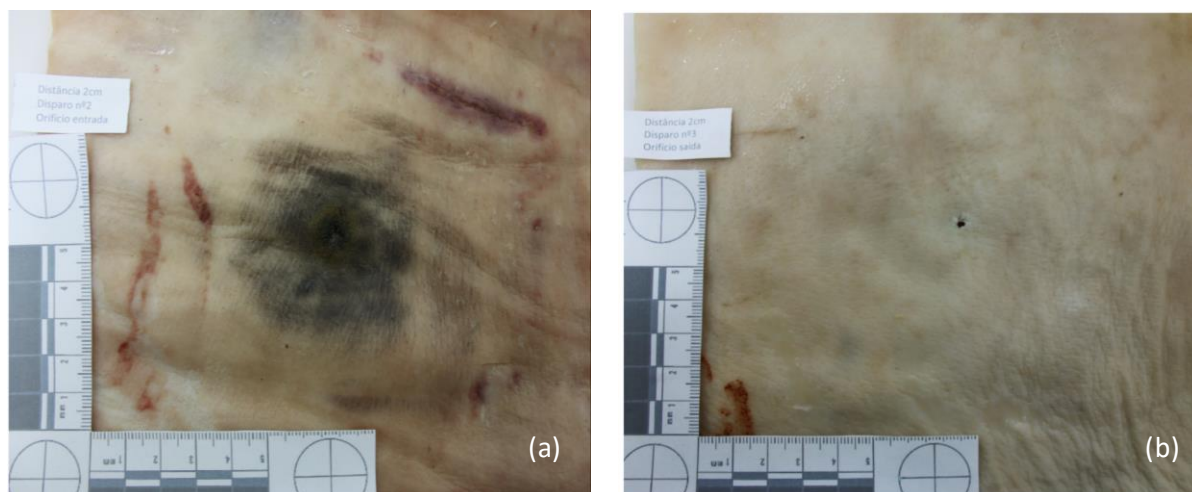
Foi também calculada a abundância relativa de Ba, Pb e Sb na superfície de pele de porco relativa ao “orifício de entrada” em todas as posições radiais e observou-se que a proporção dos três elementos (Ba≈44%, Pb≈44% e Sb≈12%) era concordante com os valores obtidos no fulminante, sugerindo que a presença destes elementos no alvo teve efetivamente o fulminante (“primer”) como única origem. Nos “orifícios de saída”, com o aumento da distância de disparo, observaram-se algumas discrepâncias na abundância relativa dos três elementos nas amostras referentes às três posições radiais, o que poderá ser justificado pelas quantidades vestigiais dos elementos e associadas, consequentemente, a um maior erro na sua determinação.

Para o tipo de arma e munição utilizada neste estudo é assumido que os GSR atingem o alvo a uma distância máxima de 60 cm <sup>4</sup>. No entanto, Santos et al.<sup>18,19</sup>, devido à elevada sensibilidade do ICP-MS, demonstraram ser possível detetar GSR no alvo resultantes de disparos efetuados a 80 e 90 cm de distância.

No estudo realizado por Turillazzi et al. <sup>32</sup>, utilizando duas armas de fogo diferentes (7.65 mm Beretta Gardone V. T. e 9 mm Beretta 98 FS), apesar do resultado do teste de rodizonato de sódio ter sido negativo em amostras submetidas a disparos a distâncias superiores a 50 cm foi possível detetar componentes metálicos dos GSR até 150 cm de distância através da análise por espectrometria de emissão atômica por

plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Este estudo evidencia a inaplicabilidade de testes colorimétricos na detecção de GSR em amostras cujo disparo foi realizado a distâncias intermédias (50-75 cm) e longas distâncias (> 75 cm) e a importância da introdução de técnicas de análise química mais sensíveis (por exemplo, ICP-MS) na prática forense.

Observando o “orifício de entrada” resultante de disparo efetuado a uma distância de 2 cm (Figura 5a) é possível verificar que a densidade da deposição dos resíduos diminui gradualmente desde o “orifício de entrada” do projétil para a periferia. No “orifício de saída” correspondente apenas são perceptíveis resíduos junto ao bordo do orifício (Figura 5b). Os “orifícios de entrada” apresentavam os bordos invertidos (voltados para dentro) e os “orifícios de saída” os bordos mostravam-se evertidos (voltados para fora).



**Figura 5 - Orifício de entrada (a) e saída (b) demonstrando a densidade da deposição de resíduos para a distância de disparo de 2 cm.**

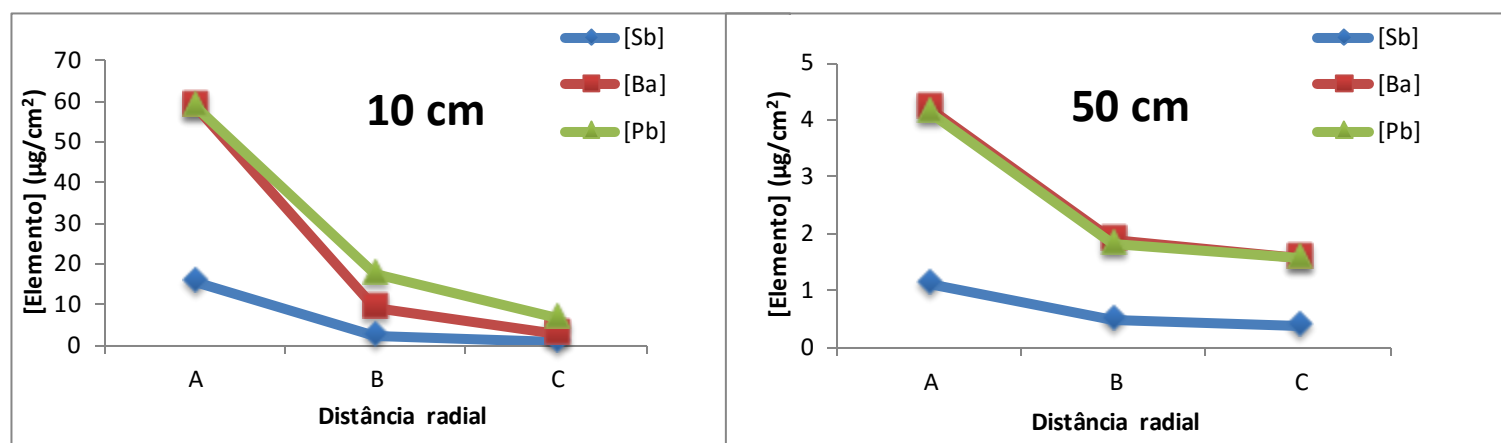
Como expectável, observou-se uma zona de maior deposição de resíduos em torno da maioria dos “orifícios de entrada” (Figura 6), correspondendo ao anel de limpeza do projétil, isto é, uma zona onde ocorre a deposição dos materiais presentes na superfície do projétil aquando da sua passagem através da pele.



**Figura 6- Anel de limpeza e deposição de resíduos (orifício de entrada , 30 cm de distância).**

Apesar de alguns autores reportarem a possibilidade de distinguir os “orifícios de entrada” dos “de saída” através da observação macroscópica e análise histológica dos ferimentos <sup>22</sup>, a identificação de características morfológicas típicas (anel de limpeza, orla de contusão e área de equimose) nem sempre é possível devido ao avançado estado de decomposição. Fais el al.<sup>21</sup> estudaram os ferimentos produzidos por projétil de arma de fogo em pele humana sujeitas a diferentes condições experimentais (tecido fresco, tecido fresco coberto com têxtil, submerso em água, putrefacto e queimado) com o objetivo de avaliar a possibilidade de estabelecer um diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada” e “de saída” resultantes de um disparo a 15 cm de distância. A análise macroscópica apenas permitiu diferenciar os “orifícios de entrada” e “de saída” nos tecidos frescos e submersos. Os tecidos sujeitos às restantes condições experimentais não apresentaram nenhuma das características morfológicas clássicas deste tipo de lesões. Através da análise por microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT) foram detetadas partículas opacas em todos os “orifícios de entrada” mas não nos “orifícios de saída”, permitindo assim realizar o diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada” e “de saída” mesmo em tecidos em avançado estado de decomposição, onde a identificação deste tipo de lesões não foi possível apenas por inspeção visual. Este estudo reforça a importância da aplicação de técnicas de análise complementares para a deteção de GSR e no estabelecimento do diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “de saída” uma vez que poderão fornecer mais informações para além das obtidas através da inspeção visual.

Na Figura 7 está representada a concentração de Pb, Ba e Sb (expressa em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de tecido alvo) nas diferentes posições radiais de colheita das amostras (A, B e C) relativa ao “orifício de entrada”, para as distâncias de disparo de 10 cm e 50 cm. Observa-se que a concentração dos elementos é muito superior (12-13 vezes) para a distância de disparo menor (10 cm).



**Figura 7 - Concentração de Pb, Sb e Ba ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de tecido alvo) nas 3 posições radiais (A, B e C) para as distâncias de disparo de 10 cm e 50 cm.**

Em ambos os casos observa-se um decréscimo gradual da concentração dos três elementos desde a posição radial A a C, mais pronunciado no caso da distância de disparo menor (10 cm).

Relativamente ao “orifício de saída”, apenas foi possível quantificar resíduos na posição radial A. Na posição B e C, tal como esperado, não foram detetados, demonstrando que os resíduos presentes no “orifício de saída” têm como origem a passagem do projétil pelo mesmo (o projétil, ao passar pela nuvem de fumo, transporta na sua superfície resíduos de disparo que se vão depositar nos tecidos que com ele contactem).

Em 2007, Santos et al.<sup>18</sup>, utilizando uma pistola Browning 6.35 mm semiautomática, determinaram que a posição radial que melhor correlaciona a distância de disparo com a concentração GSR no alvo era a 3,5-4,5 cm do “orifício de entrada”. No entanto, no seu mais recente estudo<sup>19</sup>, utilizando outra arma de fogo (7.65 mm Browning Beretta modelo 81 semiautomática), a posição que mostrou ser a mais favorável à colheita foi a 2,0-3,0 cm do “orifício de entrada”. Também Sellier et al.<sup>33</sup> sugerem que a amostra deverá ser recolhida a 2,5 cm do “orifício de entrada”.

Na Tabela 5 é apresentada a concentração média ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) de cada elemento em função da distância e da posição radial, assim como a razão entre as concentrações do

“orifício de entrada” e o “de saída”. Pode concluir-se que, para todas as distâncias e para todas as posições radiais, as concentrações dos três elementos são muito superiores na superfície da pele contendo o “orifício de entrada” em relação à “de saída”.

A posição radial A (a 0,5 cm do centro do orifício por onde passa o projétil) demonstra ser a posição mais indicada para efetuar o diagnóstico diferencial uma vez que a esta distância foram observados os maiores rácios entre os orifícios. Pode afirmar-se que a utilização da posição C não é a mais aconselhada para o diagnóstico diferencial uma vez que a concentração dos elementos diminui com o aumento da distância radial, levando a uma diminuição na razão orifício entrada/saída.

Observa-se que o Pb, para a posição radial A, é o elemento que apresenta o rácio entrada/saída mais elevado (50,66 – 2638,90). Assim, o Pb é o elemento que permite maior diferenciação entre “orifício de entrada” e “de saída”. No entanto, para a realização do diagnóstico diferencial entre “orifício de entrada” e “de saída”, o ideal será recorrer à análise e comparação dos três elementos (Sb, Ba, Pb).



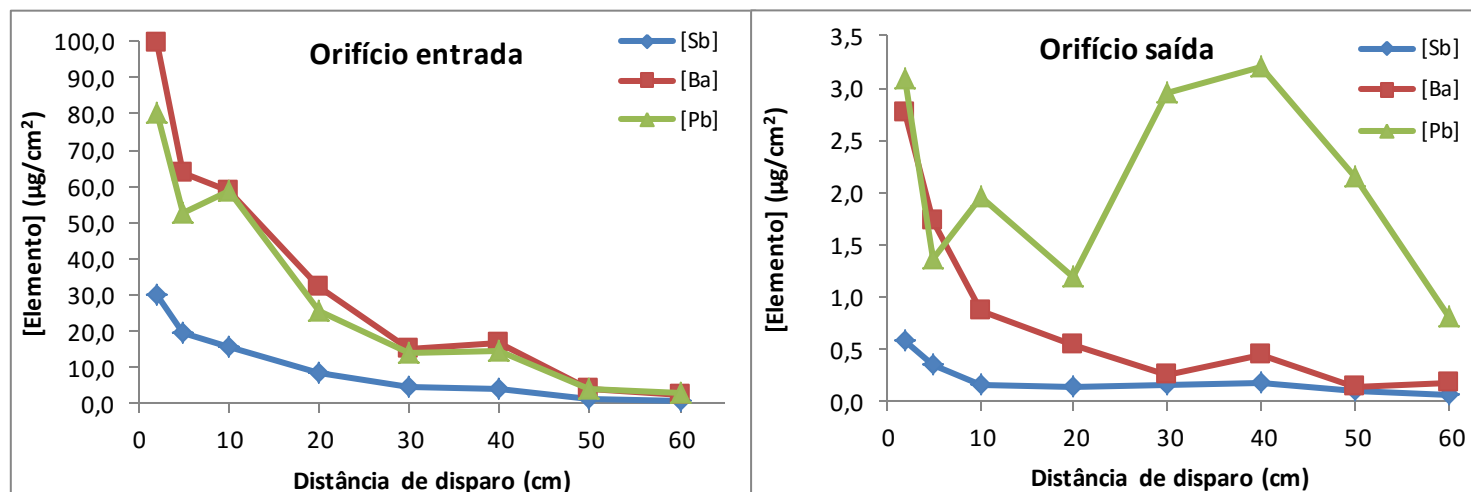
**Tabela 5 – Concentração ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) de Pb, Sb e Ba nos orifícios de entrada e de saída e respectivo rácio nas diferentes distâncias de disparo e nas diferentes posições radiais de colheita (A, B e C)**

Distância de disparo	A (0,5 cm)								
	<sup>121</sup> Sb			<sup>137</sup> Ba			<sup>208</sup> Pb		
cm	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio
2	30,22	0,58	52,10	99,65	0,04	2660,75	79,97	0,03	2638,90
5	19,54	0,35	55,22	63,95	0,04	1440,28	52,62	0,03	2007,57
10	15,56	0,16	95,57	58,73	0,06	928,58	58,81	0,05	1202,43
20	5,02	0,43	11,80	16,72	0,06	264,39	18,50	0,06	292,48
30	4,42	0,16	27,55	14,93	0,06	236,05	13,99	0,06	221,26
40	4,26	0,18	23,96	16,80	0,06	265,63	14,33	0,06	226,60
50	1,12	0,12	9,09	4,23	0,04	95,33	4,14	0,06	65,38
60	0,63	0,07	9,73	2,35	0,06	37,23	3,20	0,06	50,66
	B (2 cm)								
	<sup>121</sup> Sb			<sup>137</sup> Ba			<sup>208</sup> Pb		
cm	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio
2	3,28	2,76	1,19	10,28	0,06	170,16	31,69	0,06	517,04
5	2,45	1,73	1,42	8,38	0,08	103,17	16,99	0,03	546,35
10	2,35	0,86	2,73	8,95	0,08	110,93	17,35	0,02	1061,00
20	1,44	1,18	1,23	5,01	0,08	59,91	9,15	0,08	109,37
30	1,14	0,25	4,50	4,21	0,04	103,38	5,56	0,06	92,32
40	1,96	0,44	4,42	7,20	0,06	123,39	6,47	0,08	77,38
50	0,50	0,14	3,58	1,90	0,08	22,69	1,82	0,08	21,74
60	0,46	0,18	2,59	1,81	0,08	21,68	1,69	0,08	20,24
	C (2 cm)								
	<sup>121</sup> Sb			<sup>137</sup> Ba			<sup>208</sup> Pb		
cm	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio	[entrada]	[saída]	Rácio
2	0,83	3,09	0,27	3,11	0,05	60,82	7,90	0,05	161,90
5	1,46	1,36	1,07	3,04	0,07	45,30	25,27	0,06	404,99
10	0,75	1,96	0,38	2,64	0,03	85,15	6,76	0,01	543,57
20	0,31	5,87	0,05	0,95	0,04	25,21	2,76	0,05	50,32
30	0,64	2,95	0,22	2,70	0,04	71,76	4,11	0,05	75,05
40	0,61	3,19	0,19	2,45	0,04	64,79	2,35	0,05	42,86
50	0,37	2,15	0,17	1,58	0,04	41,54	1,57	0,04	41,63
60	0,25	0,81	0,31	1,01	0,04	26,94	1,25	0,05	22,87

Nota: no caso de resultados <LD, assumiu-se um valor igual a LD/2

## 4.2. Distância de disparo

Na Figura 8 apresenta-se a concentração de Pb, Ba e Sb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de tecido alvo) na posição radial A em função da distância de disparo, no “orifício de entrada” e no “orifício de saída”.



**Figura 8 – Concentração de Pb, Sb e Ba ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de tecido alvo) na posição radial A dos orifícios de entrada e de saída às diferentes distâncias de disparo (cm).**

Como esperado, e em concordância com estudos anteriores<sup>17-19,34,35</sup>, no “orifício de entrada” observa-se uma tendência evidente para a diminuição dos valores de Pb, Ba e Sb com o aumento da distância de disparo. Há um decréscimo particularmente abrupto entre os 2 cm e 20 cm, mostrando ser possível uma boa diferenciação entre disparos efectuados nestes intervalo de distância. O decréscimo poderá parecer mais acentuado para o Pb e Ba, mas, na verdade, os três elementos diminuem na mesma proporção com o aumento da distância de disparo. Esta aparente diferença no comportamento do Pb e do Ba relativamente ao Sb deve-se ao facto de a concentração de Pb e Ba ser aproximadamente 3 a 4 vezes superior ao Sb.

No “orifício de saída” também é possível observar um decréscimo de Sb e Ba em função da distância de disparo. No entanto foram encontrados valores elevados de chumbo na posição radial A nas distâncias 30 a 50 cm. Tendo em conta que os retalhos musculares são provenientes de animais diferentes o seu teor em chumbo poderá variar. Os valores elevados observados nas distâncias referidas poderão ser justificados pela transferência de resíduos do retalho muscular (sangue, tecido) para o retalho de pele de porco durante a sua passagem.

Realizou-se uma análise de regressão linear entre logaritmo natural do teor dos elementos ( $\ln(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ ) na posição radial A dos “orifícios de entrada” e a distância de disparo (cm) (Figura 9). Verificou-se que os 3 elementos conduzem à obtenção de um valor de  $R^2$  elevado, apenas muito ligeiramente superior no caso do Sb ( $R^2=0,97$ ), pelo que qualquer um deles mostra ter a capacidade para, individualmente, permitir estimar a distância de disparo. No entanto, o ideal será sempre utilizar dados dos três elementos, já

que isso permitirá evitar erros associados a uma eventual contaminação do alvo por outras fontes que não GSR. Por exemplo, a presença de Pb que não seja acompanhada de Sb e Ba, deverá fazer pensar noutra origem para esse Pb que não resíduos de disparo de arma de fogo.

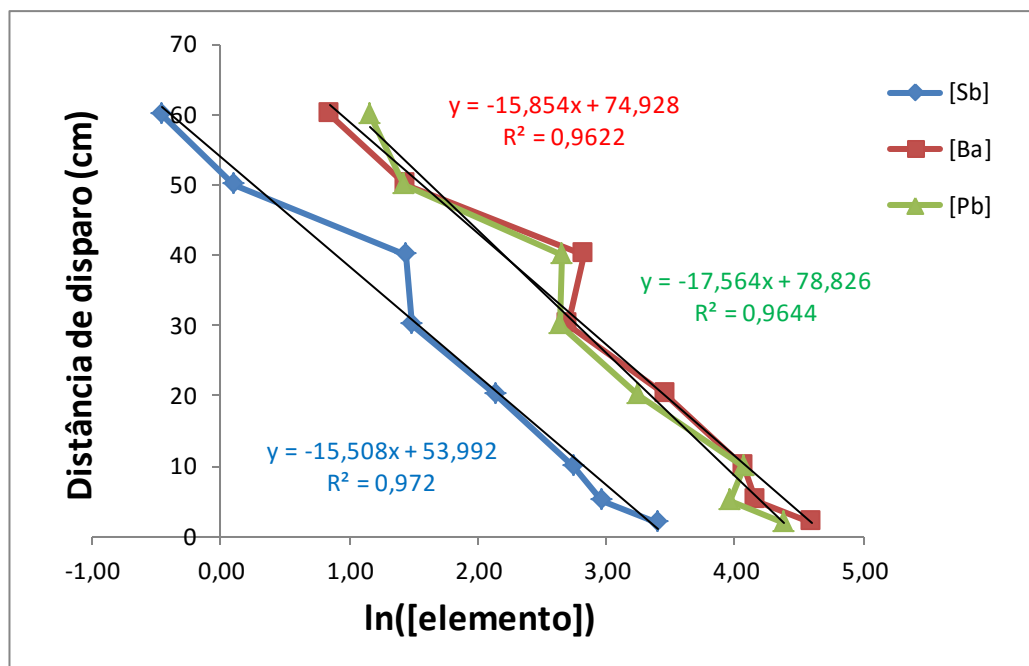


Figura 9 - Regressão linear entre a distância de disparo (cm) e  $\ln[elemento]$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) para a posição radial A do orifício de entrada.

#### 4.3. Limitações do estudo e propostas para futuras investigações

Por limitações logísticas importantes só foi possível realizar este estudo fazendo séries de 3 disparos para cada distância estudada e até 60 cm só com uma arma e com um tipo de munição. Os resultados evidenciaram um desvio padrão relativamente elevado, o que se pode dever à deposição não uniforme dos GSR na superfície de impacto. Assim, em futuros trabalhos, será conveniente realizar um maior número de disparos por cada distância de disparo e aumentar as dimensões das amostras retiradas em cada posição radial de modo a aumentar a exatidão dos resultados. Uma vez que este trabalho se limitou ao estudo específico de uma arma e de uma munição, será importante repeti-lo com outros tipos de armas e munições.

## CAPÍTULO 5

---

### **CONCLUSÕES**

- As concentrações de Sb, Ba e Pb determinadas no “orifício de entrada” são muito superiores às presentes no “orifício de saída” permitindo o estabelecimento do diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída”.

- As amostras referentes à posição radial A (quadrado de 1x1 cm cujo centro dista 0,5 cm do orifício por onde passa o projétil) revelaram ser as que permitem obter melhores resultados no estabelecimento do diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída”.

- As posições radiais B e C (a 2 e 3,5 cm do orifício por onde passa o projétil, respectivamente) apresentaram nos “orifícios de saída”, concentrações de Pb, Sb e Ba que se encontravam abaixo do limite de detecção, mas ainda assim continua a ser possível efetuar o diagnóstico diferencial.

- Foi possível estabelecer o diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída” no intervalo de [2-60] cm.

- Os resultados obtidos neste estudo demonstram a aplicação na prática forense da determinação das concentrações de Pb, Sb e Ba por ICP-MS, no diagnóstico diferencial entre o “orifício de entrada” e “orifício de saída” aquando da investigação de um incidente com arma de fogo.

## CAPÍTULO 6

---

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 Andreola, S., Gentile, G., Battistini, A., Cattaneo, C. & Zoja, R. Forensic applications of sodium rhodizonate and hydrochloric acid: a new histological technique for detection of gunshot residues. *Journal of forensic sciences* **56**, 771-774, (2011).
- 2 Zeichner, A. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. *Analytical and bioanalytical chemistry* **376**, 1178-1191, (2003).
- 3 Saverio Romolo, F. & Margot, P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic science international* **119**, 195-211, (2001).
- 4 DiMaio, V. J. M. *Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques*. Second edn, (1999).
- 5 Udey, R. N., Hunter, B. C. & Smith, R. W. Differentiation of bullet type based on the analysis of gunshot residue using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of forensic sciences* **56**, 1268-1276, (2011).
- 6 Lagoo, L., Schaeffer, L. S., Szymanski, D. W. & Smith, R. W. Detection of gunshot residue in blowfly larvae and decomposing porcine tissue using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of forensic sciences* **55**, 624-632, (2010).
- 7 Dalby, O., Butler, D. & Birkett, J. W. Analysis of gunshot residue and associated materials--a review. *Journal of forensic sciences* **55**, 924-943, (2010).
- 8 Basu, S. Formation of gunshot residue *Journal of forensic sciences* **27**, 72-91, (1982).
- 9 Residue, S. W. G. F. G. (SWGGR online site, 2011).
- 10 Krishnan, S. S. Determination of gunshot firing distances and identification of bullet holes by neutron activation analysis. *Journal of forensic sciences* **12**, 112-122, (1967).
- 11 Krishnan, S. S., Gillespie, K. A. & Anderson, E. J. Rapid detection of firearm discharge residues by atomic absorption and neutron activation analysis. *Journal of forensic sciences* **16**, 144-151, (1971).
- 12 Brazeau, J. & Wong, R. K. Analysis of gunshot residues on human tissues and clothing by X-ray microfluorescence. *Journal of forensic sciences* **42**, 424-428, (1997).
- 13 Lebedzik, J. & Johnson, D. L. Rapid search and quantitative analysis of gunshot residue particles in the SEM. *Journal of forensic sciences* **45**, 83-92, (2000).
- 14 Stein, K. M., Bahner, M. L., Merkel, J., Ain, S. & Mattern, R. Detection of gunshot residues in routine CTs. *International journal of legal medicine* **114**, 15-18, (2000).
- 15 Sharma, S. P. & Lahiri, S. C. A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing. *Science & justice: journal of the Forensic Science Society* **49**, 197-204, (2009).
- 16 Neri, M., Turillazzi, E., Riezzo, I. & Fineschi, V. The determination of firing distance applying a microscopic quantitative method and confocal laser scanning microscopy for detection of gunshot residue particles. *International journal of legal medicine* **121**, 287-292, (2007).
- 17 Cecchetto, G. *et al.* Estimation of the firing distance through micro-CT analysis of gunshot wounds. *International journal of legal medicine* **125**, 245-251, (2011).
- 18 Santos, A., Magalhaes, T., Vieira, D. N., Almeida, A. A. & Sousa, A. V. Firing distance estimation through the analysis of the gunshot residue deposit pattern around the bullet entrance hole by inductively coupled plasma-mass spectrometry: an experimental study. *The American journal of forensic medicine and pathology* **28**, 24-30, (2007).
- 19 Santos, A. *et al.* Firing distance estimation based on the analysis of GSR distribution on the target surface using ICP-MS--an experimental study with a 7.65 mm x 17 mm Browning pistol (.32 ACP). *Forensic science international* **247**, 62-68, (2015).
- 20 Glattstein, B. *et al.* Improved method for shooting distance estimation. Part III. Bullet holes in cadavers. *Journal of forensic sciences* **45**, 1243-1249, (2000).
- 21 Fais, P. *et al.* Identification of bullet entrance in different type of intermediate firearm wounds through micro-computed tomography analysis. *Journal of Forensic Radiology and Imaging* **3**, 147-152, (2015).

- 22 Baptista, M. V., d'Avila, S. C. & d'Avila, A. M. Histopathological detection of entry and exit holes in human skin wounds caused by firearms. *Journal of forensic and legal medicine* **25**, 49-52, (2014).
- 23 Garofano, L. C., M. Ferrari, F. Bizzaro, G.P. et al. Gunshot residue. Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic science international* **103**, 1-21, (1999).
- 24 Wolten, G. M. N., R. S. Calloway, A. R. Loper, G. L. Jones, P.F. Particle analysis for the detection of gunshot residue. I: scanning electron microscopy/ energy dispersive X-ray characterization of hand deposits from firing. *Journal of forensic sciences* **24**, (1979).
- 25 Matricardi, V. R. K., J.W. . Detection of gunshot residue particles from the hands of a shooter. *Journal of forensic sciences* **22**, 725-738, (1977).
- 26 Ulrich, A., Moor, C., Vonmont, H., Jordi, H. R. & Lory, M. ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool. *Analytical and bioanalytical chemistry* **378**, 1059-1068, (2004).
- 27 Spence, L. D., Francis, R. B. & Tinggi, U. Comparison of the elemental composition of office document paper: evidence in a homicide case. *Journal of forensic sciences* **47**, 648-651, (2002).
- 28 Roeterdink, E. M., Dadour, I. R. & Watling, R. J. Extraction of gunshot residues from the larvae of the forensically important blowfly *Calliphora dubia* (Macquart) (Diptera: Calliphoridae). *International journal of legal medicine* **118**, 63-70, (2004).
- 29 Montero, S., Hobbs, A. L., French, T. A. & Almirall, J. R. Elemental analysis of glass fragments by ICP-MS as evidence of association: analysis of a case. *Journal of forensic sciences* **48**, 1101-1107, (2003).
- 30 Koons, R. D. H., D.G. Peters, C.A. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry. *Journal of forensic sciences* **33**, 35-41, (1988).
- 31 Booker, J. L., Schroeder, D. D. & Propp, J. H. A note on the variability of barium and antimony levels in cartridge primers and its implication for gunshot residue identification. *Journal- Forensic Science Society* **24**, 81-84, (1984).
- 32 Turillazzi, E. et al. Analytical and quantitative concentration of gunshot residues (Pb, Sb, Ba) to estimate entrance hole and shooting-distance using confocal laser microscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analysis: an experimental study. *Forensic science international* **231**, 142-149, (2013).
- 33 Sellier, K. in *Forensic Science Progress* Vol. 4 (ed A.; Williams Maehly, R.L.) (1991).
- 34 Brown, H. et al. Image analysis of gunshot residue on entry wounds. II--A statistical estimation of firing range. *Forensic science international* **100**, 179-186, (1999).
- 35 Brown, H., Cauchi, D. M., Holden, J. L., Wrobel, H. & Cordner, S. Image analysis of gunshot residue on entry wounds. I--The technique and preliminary study. *Forensic science international* **100**, 163-177, (1999).



